



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0003978
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 01월 21일
Date of Application JAN 21, 2003

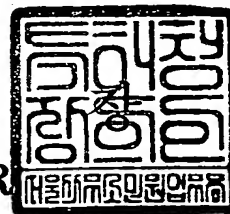
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 11 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER





0030003978

출력 일자: 2003/11/12

【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【참조번호】 0001
【제출일자】 2003.01.21
【발명의 명칭】 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지
【발명의 영문명칭】 POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【명칭】 유미특허법인
【대리인코드】 9-2001-100003-6
【지정된변리사】 오원석
【포괄위임등록번호】 2001-041982-6

【발명자】

【성명의 국문표기】 황덕철
【성명의 영문표기】 HWANG, DUCK CHUL
【주민등록번호】 701104-1173110
【우편번호】 442-725
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 벽적골 주공아파트 838동 1802호
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	5 면	5,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	24 항	877,000 원
【합계】	911,000 원	



1020030003978

출력 일자: 2003/11/12

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 상기 양극은 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질; 도전재; 바인더; 및 입도 $D(v, 50\%)$ 가 $35000nm$ 이하인 Al_2O_3 첨가제를 포함한다.

상술한 바와 같이, 특정 입도를 갖는 Al_2O_3 첨가제를 사용한 본 발명의 양극은 이온 전도도가 높고, 극판 거칠기가 감소됨에 따라, 이를 이용한 전지의 용량이 $1200mAh$ 에서 $1289mAh/g$ 으로 증가하고, 100회 수명이 60%에서 91%로 향상되었다.

【색인어】

Al_2O_3 , 리튬황전지, 양극

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지{POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> [산업상 이용 분야]

<2> 본 발명은 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 사이클 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

<3> [종래 기술]

<4> 휴대 전자 기기의 발전으로 가볍고 고용량 전지에 대한 요구가 갈수록 증가하고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 이차 전지로 황계 물질을 양극 활물질로 사용하는 리튬-황 전지에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.

<5> 리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-Sulfur bond)을 갖는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속, 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.

<6> 리튬-황 전지는 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속을 사용할 경우 에너지 밀도가 3830mAh/g이고, 양극 활물질로 사용되는 황(S_8)을 사용할 경우 에너지 밀도가 1675mAh/g으로, 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 에너지 밀도면에서 가장 유망한 전지이다. 또한 양극 활물질로 사용되는 황계 물질은 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.

<7> 그러나 아직 리튬-황 전지 시스템으로 상용화에 성공한 예는 없는 실정이다. 리튬-황 전지가 상용화되지 못한 이유는 우선 황을 활물질로 사용하면 투입된 황의 양에 대한 전지 내 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 양을 나타내는 이용율이 낮아, 이론 용량과 달리 실제로는 극히 낮은 전지 용량을 나타내기 때문이다.

<8> 따라서 전기화학적 산화환원 반응을 증가시켜 용량을 증가시키기 위한 연구가 진행중이나 만족할만한 효과를 아직 얻지 못하고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 특정 입도의 첨가제를 첨가함에 따라 양극 표면의 조도를 조절하여 수명 특성이 우수한 전지를 제조할 수 있는 리튬-황 전지용 양극을 제공하는 것이다.

<10> 본 발명의 다른 목적은 상기 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질; 도전재; 바인더; 및 입도 $D(v, 50\%)$ 가 35000nm 이하인 Al_2O_3 첨가제를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

- <12> 본 발명은 또한 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 입도 $D(v, 50\%)$ 가 35000nm 이하인 Al_2O_3 첨가제를 포함하는 양극; 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.
- <13> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <14> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질; 도전재; 바인더; 및 입도 $D(v, 50\%)$ 가 35000nm 이하인 Al_2O_3 첨가제를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.
- <15> 본 발명은 또한 상기 양극; 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.
- <16> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <17> 본 발명은 특정 입도를 갖는 Al_2O_3 를 첨가제로 양극에 사용하여 수명 특성이 우수한 전지를 제공할 수 있는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다.
- <18> 본 발명의 리튬-황 전지용 양극은 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 35000nm 이하, 바람직하게는 1 내지 35000nm, 더욱 바람직하게는 3 내지 10000nm, 가장 바람직하게는 5 내지 5000nm인 Al_2O_3 첨가제를 포함한다. 본 명세서에서 입도 $D(v, 50\%)$ 란 0.1, 0.2, 0.3.... 3, 5, 7.... 10, 20, 30 μm 이렇게 다양한 입자 크기가 분포되어 있는 활물질 입자를 부피비로 50%까지 입자를 누적

시켰을 때의 입자 크기를 의미한다. 상기 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 작을수록 이온전도도 향상 효과가 우수하며, 또한 35000nm를 초과하는 경우에는 제조된 양극의 표면 거칠기 Ra 값이 커져서, 즉 양극 표면의 평탄성이 나빠져서 용량 및 수명, 특히 수명 특성이 열화되어 바람직하지 않다.

- <19> 상기 Al_2O_3 첨가제 입도는 Al_2O_3 분말을 지르코니아 볼 및 용매를 이용하여 1 내지 24시간 동안 분쇄하여 조절할 수 있다. 상기 용매로는 Al_2O_3 와 반응하지 않으면서, 불밀 공정을 용이하게 할 수 있는 일반적으로 불밀 공정에서 사용되는 용매는 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 이소프로필알콜, 에틸알콜 또는 메틸알콜을 사용할 수 있다.
- <20> 이러한 입도를 갖는 Al_2O_3 를 첨가제로 사용하여 양극을 제조하면, 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 $5\mu m$ 이하, 바람직하게는 0.1 내지 $5\mu m$, 보다 바람직하게는 0.2 내지 $4\mu m$ 로 낮아지며 이에 따라 양극과 세퍼레이터의 계면 저항이 감소되고 결과적으로 전지의 내부 저항이 감소되어 우수한 성능(용량 및 사이클 수명)의 전지를 얻을 수 있다.
- <21> 본 발명의 양극에서 상기 Al_2O_3 첨가제의 첨가량은 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 전체 중량에 대하여 1 내지 50 중량%가 바람직하고, 2 내지 25 중량%가 보다 바람직하며, 3 내지 20 중량%가 더욱 바람직하다. Al_2O_3 첨가제의 첨가량이 1 중량% 미만인 경우에는 Al_2O_3 첨가제를 사용함에 따른 효과가 미미하며, 50 중량%를 초과하는 경우에는 에너지 밀도가 감소하며, 바인더 양을 증가시켜야 하므로 상대적으로 양극 활물질 양이 감소되어 용량이 저하되는 문제점이 있다.
- <22> 미국 특허 제 6,238,821 호, 제 6,406,814 호 및 제 6,210,831 호에 Al_2O_3 를 양극에 사용하는 내용이 기재되어 있으나, Al_2O_3 의 입도 조절에 관한 내용이 전혀 기재되어 있지 않으므로, 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 35000nm 이하인 Al

ZrO_2 를 사용하여 전지의 내부저항을 감소시켜 전지 성능을 향상시키는 본 발명의 효과를 얻을 수 없다. 또한 미국 특허 제 5,474,858 호에는 알루미나를 건조제로 포함하는 양극이 기술되어 있다. 이 특허에도 알루미나의 입도 값에 대한 내용은 전혀 언급되어 있지 않으므로 본 발명의 효과를 얻을 수 없다. 또한 미국 특허 제 5,360,686 호에는 0.5 미크론 입자 크기를 갖는 알루미나를 사용한 고체 전해질이 기재되어 있다. 이 특허에서 알루미나는 전해질의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 사용되었을 뿐, 알루미나가 전지의 내부 저항을 감소시킨다는 내용은 전혀 언급되어 있지 않으므로 본 발명의 효과를 얻을 수 없다.

- <23> 상기 양극 활물질은 황 원소(elemental sulfur, S_8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- <24> 상기 도전재는 전자가 양극활물질 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 전기 전도성 도전재로서, 이러한 도전재로는 특히 한정하지 않으나, 카본(예: 상품명: 슈퍼-P), 카본 블랙과 같은 전도성 물질 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤과 같은 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- <25> 또한, 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시킬 수 있는 상기 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴 플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드,

폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블랜드, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

<26> 본 발명의 양극은 또한 고분자, 무기물, 유기물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 코팅층을 더욱 포함할 수도 있다.

<27> 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알콜-코-비닐 아세테이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트), 폴리아크릴로니트릴, 폴리 비닐 클로라이드-코-비닐 아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 셀룰로즈 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 스티렌, 설포네이티드 스티렌/에틸렌-부틸렌/스티렌 트리블록 코폴리머, 폴리에틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

<28> 상기 무기물로는 콜로이달 실리카, 비정질 실리카, 표면 처리된 실리카, 콜로이달 알루미늄, 비정질 알루미늄, 티탄 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 타타늄 설파이드(TiS_2), 바나듐 옥사이드, 지르코늄 옥사이드(ZrO_2), 산화철(Iron Oxide), 황화철(Iron Sulfide, FeS), 티탄산 철(Iron titanate, $FeTiO_3$), 티탄산 바륨(Vanadium titanate, $BaTiO_3$) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있고, 상기 유기물로는 도전성 카본을 사용할 수 있다.

<29> 본 발명의 양극은 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 35000nm 이하인 Al_2O_3 첨가제를 용매 중에서 혼합하여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 전류 집전체에 도포하는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다.



- <30> 본 발명의 리튬-황 전지는 상술한 양극을 포함하며, 음극과 전해질을 포함한다. 상기 음극에서 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- <31> 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 산화 주석(SnO_2), 티타늄 나이트레이트, 실리콘(Si) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 리튬 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- <32> 리튬 금속 표면에 무기질 보호막(protective layer), 유기질 보호막 또는 이들이 적층된 물질도 음극으로 사용될 수 있다. 상기 무기질 보호막으로는 Mg, Al, B, C, Sn, Pb, Cd, Si, In, Ga, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포로나이트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미늄설파이드 및 리튬 포스포설파이드로 이루어진 군에서 선택되는 물질로 이루어진다. 상기 유기질 보호막으로는 폴리(p-페닐렌), 폴리아세틸렌, 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(2,5-에틸렌 비닐렌), 아세틸렌, 폴리(페리나프탈렌), 폴리아센, 및 폴리(나프탈렌-2,6-디일)로 이루어진 군에서 선택되는 도전성을 가지는 모노머, 올리고머 또는 고분자로 이루어진다.
- <33> 또한, 리튬-황 전지를 충방전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(inactive sulfur)은 황



이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더이상 참여할 수 없는 상태의 황을 말하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(protective layer)으로서 역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 설파이드를 음극으로 사용할 수도 있다.

<34> 상기 전해액으로는 전해염과 유기 용매를 포함하는 것을 사용할 수 있다.

<35> 상기 유기 용매로는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2이상의 혼합 유기용매를 사용할 수도 있다. 2이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

<36> 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은 리튬금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.

<37> 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임, 테트라글라임 등이 있다.

- <38> 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), 감마-부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 설폭사이드, 디메틸 설페이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 또는 에틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있다.
- <39> 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로 퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 2,5-디메틸 퓨란, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.
- <40> 상기 전해염인 리튬염으로는 리튬 트리플루오로메탄설포나이드(lithium trifluoromethansulfonimide), 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 퍼클로레이트(lithium perchlorate), LiPF_6 , LiBF_4 또는 테트라알킬암모늄, 예를 들어 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 또는 상온에서 액상인 염, 예를 들어 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스-(퍼플루오로에틸 설포닐) 이미드와 같은 이미다졸리움 염 등을 하나 이상 사용할 수 있다.
- <41> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <42> (실시예 1)
- <43> Al_2O_3 분말을 지르코니아 볼과 이소프로필알콜 용매를 이용하여 1시간 동안 분쇄하고, 80°C 에서 건조하여 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 35000nm 인 Al_2O_3 첨가제를 제조하였다.
- <44> 제조된 Al_2O_3 첨가제, 황 원소(S_8) 분말, 탄소 도전제 및 폴리에틸렌옥사이드 바인더를 1 : 6 : 2 : 2의 중량비로 아세토니트릴 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를

제조하였다. 상기 황 원소(S₈) 분말은 지르코니아 볼과 이소프로필 알콜 용매를 이용하여 분쇄 및 건조한 D(v, 50%) 5000nm인 것을 사용하였다.

<45> 상기 양극 활물질 슬러리를 탄소-코팅된 Al 전류 집전체에 코팅하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.

<46> (실시예 2)

<47> 분쇄 공정을 6시간 동안 실시하여 입도 D(v, 50%)가 200nm인 Al₂O₃ 첨가제를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<48> (실시예 3)

<49> 분쇄 공정을 12시간 동안 실시하여 입도 D(v, 50%)가 50nm인 Al₂O₃ 첨가제를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<50> (실시예 4)

<51> 분쇄 공정을 24시간 동안 실시하여 입도 D(v, 50%)가 6nm인 Al₂O₃ 첨가제를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<52> (실시예 5)

<53> 분쇄 공정을 48시간 동안 실시하여 입도 D(v, 50%)가 5.8nm인 Al₂O₃ 첨가제를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<54> (비교예 1)

<55> 분쇄 공정을 실시하지 않은 입도 D(v, 50%)값이 109000nm인 Al₂O₃ 첨가제를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<56> (비교예 2)

- <57> Al_2O_3 첨가제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <58> < 실험예 1: Al_2O_3 의 입도 $D(v, 50\%)$ 값에 따른 이온 전도도 측정 실험>
- <59> 분자량 5,000,000의 폴리에틸렌 옥사이드를 아세토니트릴에 용해하고, 이 용액에 리튬염인 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 를 에틸렌옥사이드:Li의 몰비가 10:1이 되도록 첨가하여 용해하였다. 이 용액에 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 Al_2O_3 첨가제를 폴리에틸렌 옥사이드와 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 리튬염의 혼합 질량 대비 10 중량%를 첨가하고, 2시간 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 캐스팅하여 고분자 필름막을 제조하고, 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<60> 【표 1】

고분자 필름 종류	이온 전도도(S/cm)(상온)
$\text{PEO}_{10}\text{-LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	9.6×10^{-7}
$\text{PEO}_{10}\text{-LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{-Al}_2\text{O}_3(D(v, 50\%)=109000\text{nm})$	1.5×10^{-6}
$\text{PEO}_{10}\text{-LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{-Al}_2\text{O}_3(D(v, 50\%)=35000\text{nm})$	2.7×10^{-6}
$\text{PEO}_{10}\text{-LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{-Al}_2\text{O}_3(D(v, 50\%)=200\text{nm})$	7.6×10^{-6}
$\text{PEO}_{10}\text{-LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{-Al}_2\text{O}_3(D(v, 50\%)=50\text{nm})$	4.2×10^{-5}
$\text{PEO}_{10}\text{-LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{-Al}_2\text{O}_3(D(v, 50\%)=6\text{nm})$	5.0×10^{-5}

- <61> 표 1에서와 같이 Al_2O_3 를 첨가해줌으로써 이온 전도도가 증가하였고, Al_2O_3 의 입도가 작을수록 이온 전도도 증가폭도 더 커짐을 알 수 있다. 이는 Al_2O_3 와 같은 무기 첨가제가 고분자의 결정화를 억제하기 때문이다.
- <62> 또한 Al_2O_3 의 양에 따른 이온 전도도의 증가를 살펴보았다. 이때 Al_2O_3 는 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 6nm인 것을 사용하였다. 그 결과는 하기 표 2와 같다.
- <63>

【표 2】

고분자 필름 종류	이온 전도도(S/cm)(상온)
PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -Al ₂ O ₃ (2 중량%)	1.2×10^{-5}
PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -Al ₂ O ₃ (5 중량%)	4.1×10^{-5}
PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -Al ₂ O ₃ (10 중량%)	5.0×10^{-5}
PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -Al ₂ O ₃ (15 중량%)	3.8×10^{-5}
PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -Al ₂ O ₃ (20 중량%)	2.2×10^{-5}
PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -Al ₂ O ₃ (25 중량%)	7.0×10^{-6}

<64> 상기 표 2에 나타낸 것과 같이, Al₂O₃의 첨가량이 5 내지 15 중량%일 때 이온 전도도가 가장 좋게 나타났다.

<65> 위의 두 실험을 통해서 Al₂O₃를 통해서 이온 전도도가 증가하고 또한 Al₂O₃의 입도가 작을수록 이온 전도도의 증가폭이 커짐을 알 수 있었다.

<66> < 실험예 2: 표면 거칠기 측정>

<67> 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 양극의 표면 거칠기 Ra 값을 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

<68> 【표 3】

	양극 조성 비율(중량비)	표면 거칠기(Ra)
비교예 2	황/도전재/바인더(6/2/2)	3.0
비교예 1	황/도전재/바인더/Al ₂ O ₃ (A: D(v, 50%)=109000nm)(6/2/2/1)	11.5
실시예 1	황/도전재/바인더/Al ₂ O ₃ (A: D(v, 50%)=35000nm)(6/2/2/1)	6.2
실시예 2	황/도전재/바인더/Al ₂ O ₃ (A: D(v, 50%)=200nm)(6/2/2/1)	2.8
실시예 3	황/도전재/바인더/Al ₂ O ₃ (A: D(v, 50%)=50nm)(6/2/2/1)	2.6
실시예 4	황/도전재/바인더/Al ₂ O ₃ (A: D(v, 50%)=6nm)(6/2/2/1)	2.3

<69> 상기 표 3에서, Ra 값은 각 피크(극판 표면의 높낮이에 따른 피크) 산술 평균값으로서 값이 낮을수록 표면이 평탄함을 의미한다. 표 3에 나타낸 것과 같이, Al₂O₃의 입도가 황분말

의 입도(5000nm)보다 큰 비교예 1과 실시예 1의 경우에는 Al_2O_3 를 사용하지 않은 비교예 2보다 양극의 평탄성이 나빠지고(표면이 거칠고), 황분말의 입도보다 작은 실시예 2 내지 4의 경우에는 평탄성이 거의 같거나 좋아짐(표면이 같거나 더 고르게 됨)을 알 수 있다.

<70> < 실험예 3: 전지 특성 평가>

<71> 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 방법으로 제조된 양극을 이용하여 다음과 같은 방법으로 파우치 타입의 리튬-황 전지를 제조하였다. 이 전지에서 양극의 크기는 $25mm \times 50mm$ 로, 기존의 코인 전지(용량 3-5mAh)보다 규모가 큰 전지로서 용량이 작은 전지에서 생길 수 있는 편차를 줄인 신뢰성있는 평가용 전지이다.

<72> 규격에 맞게 절단된 파우치의 안쪽에 탭이 용접된 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2로 제조된 양극을 놓았다. 이 양극 위에 세퍼레이터를 덮었다. 상기 세퍼레이터 위에 탭이 부착된 리튬 호일을 덮고, 상기 파우치를 전해액 주입구만 남기고 실링하였다. 이 파우치에 1M $LiN(SO_2CF_3)_2$ 디메톡시에탄/1.3-디옥솔란(80/20) 전해액을 적당량 주입하였다. 남은 파우치의 한면을 진공 실링하였다.

<73> 제조된 전지의 내부 저항과, 0.2C로 충전, 0.5C로 방전의 충방전 사이클을 실시하여 1회 용량 및 100회 수명을 측정하여 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 또한 양극의 표면 거칠기 Ra 값도 함께 나타내었다.

<74>

【표 4】

	양극 표면 거칠기(Ra)	전지 내부 저항(Ω)	1회 용량(mAh/g)	100회 수명(%)
비교예 2	3.0	9.8	1200	60
비교예 1	11.5	14.5	1188	62
실시예 1	6.2	11.5	1165	65
실시예 2	2.8	9.5	1236	85
실시예 3	2.6	9.6	1254	89
실시예 4	2.3	9.4	1289	91

<75> 표 4의 결과에서 알 수 있듯이 Al_2O_3 의 입도가 황분말 입도(5000nm)보다 작은 실시예 1 내지 4의 경우에는 Al_2O_3 를 사용하지 않은 비교예 2보다 양극의 표면 거칠기가 줄어들어 양극과 세퍼레이터 사이의 계면 저항이 줄어들고, 이에 따라 전지의 내부 저항이 감소하였으며, 1회 용량은 약간 증가하고 수명은 크게 증가하였음을 알 수 있다.

<76> 이에 비하여, Al_2O_3 의 입도가 황분말 입도(5000nm)보다 큰 비교예 1의 경우에는 Al_2O_3 를 사용하지 않은 비교예 2보다 양극의 표면 거칠기가 오히려 증가하여 이에 따라 전지의 내부 저항이 증가하였고 용량은 약간 감소하고 수명은 약간 감소하였다.

<77> (실시예 4, 6 내지 10 및 비교예 2: 첨가하는 Al_2O_3 의 양에 따른 전지 특성 실험)

<78> 입도 $D(v, 50\%)$ 가 6nm인 Al_2O_3 의 첨가량을 하기 표 5에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다. 제조된 양극의 표면 거칠기 Ra값을 측정하여 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

<79>

【표 5】

	양극 조성(중량비)	표면 거칠기(Ra)
비교예 2	황/도전재/바인더(60/20/20)	3.0
실시예 6	황/도전재/바인더/ Al_2O_3 (A: D(v, 50%)=6nm)(60/20/20/2)	2.8
실시예 7	황/도전재/바인더/ Al_2O_3 (A: D(v, 50%)=6nm)(60/20/20/5)	2.8
실시예 4	황/도전재/바인더/ Al_2O_3 (A: D(v, 50%)=6nm)(60/20/20/10)	2.3
실시예 8	황/도전재/바인더/ Al_2O_3 (A: D(v, 50%)=6nm)(60/20/20/15)	2.2
실시예 9	황/도전재/바인더/ Al_2O_3 (A: D(v, 50%)=6nm)(60/20/20/20)	2.4
실시예 10	황/도전재/바인더/ Al_2O_3 (A: D(v, 50%)=6nm)(60/20/20/25)	2.3

<80> 실시예 4, 6 내지 10은 모두 Al_2O_3 의 입도가 황분말의 입도보다 작아서 양극의 표면 거칠기는 첨가하지 않은 비교예 2에 비해서 거칠기가 약간 줄어들었음을 알 수 있다.

<81> <실험예 5: 전지 특성 평가>

<82> 상기 실시예 4, 6 내지 10 및 비교예 2의 양극을 이용하여 상기 실험예 4와 동일하게 파우치 타입의 리튬-황 전지를 제조하였다. 제조된 전지의 내부 저항과, 0.2C로 충전, 0.5C로 방전의 충방전 사이클을 진행한 후, 1회 용량 및 100회 수명을 측정하여 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다. 양극의 표면 거칠기 Ra 값도 함께 표 6에 나타내었다.

<83> 【표 6】

	양극 표면 거칠기(Ra)	전지 내부 저항(Ω)	1회 용량(mAh/g)	100회 수명(%)
비교예 2	3.0	9.8	1200	60
실시예 6	2.8	9.6	1218	71
실시예 7	2.8	9.6	1240	87
실시예 4	2.3	9.4	1289	91
실시예 8	2.2	9.3	1255	88
실시예 9	2.4	9.5	1239	86
실시예 10	2.3	9.4	1231	75

<84> 표 6의 결과에서 알 수 있듯이, 실시예 4, 6 내지 10의 경우 Al_2O_3 의 입도가 황분말 입도보다 작아서 양극의 거칠기가 모두 비교예 2보다 감소하여, 양극과 세퍼레이터 사이의 계면저

항이 줄어들어 이에 따라 전지 내부 저항이 감소했음을 알 수 있다. 그 결과 1회 용량이 첨가 안한 비교예 2보다 모두 약간 증가하였고, 수명은 5-20% 사이의 첨가량에서 크게 증가하였다. 이는 극판의 거칠기는 비슷하지만 첨가량에 다른 이온 전도도가 5-20%에서 가장 크게 증가하였기 때문으로 생각된다(표 2 참조).

【발명의 효과】

<85> 상술한 바와 같이, 특정 입도를 갖는 Al_2O_3 첨가제를 사용한 본 발명의 양극은 이온 전도도가 높고, 극판 거칠기가 감소됨에 따라, 이를 이용한 전지의 용량이 1200mAh에서 1289mAh/g으로 증가하고, 100회 수명이 60%에서 91%로 향상되었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질;

도전재 ;

바인더; 및

입도 $D(v, 50\%)$ 가 35000nm 이하인 Al_2O_3 첨가제

를 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 1 내지 35000nm인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 3 내지 10000nm인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 5 내지 5000nm인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 $5\mu m$ 이하인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 0.1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 0.2 내지 $4\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 첨가제의 첨가량은 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 전체 중량에 대하여 1 내지 50 중량%인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 첨가제의 첨가량은 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 전체 중량에 대하여 2 내지 25 중량%인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 첨가제의 첨가량은 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 전체 중량에 대하여 3 내지 20 중량%인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 상기 황 계열 화합물은 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서, 상기 양극은 고분자 코팅층, 무기물 코팅층 및 유기물 코팅층으로 이루어진 군에서 선택되는 코팅층을 더욱 포함하는 것인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 13】

제 12 항에 있어서, 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알콜-코-비닐 아세테이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트), 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 클로라이드 코-비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 셀룰로즈 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 설포네이티드 스티렌/에틸-부틸렌/스티렌 트리블록 폴리머, 폴리에틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 14】

제 12 항에 있어서, 상기 무기물은 콜로이달 실리카, 비정질 실리카, 표면 처리된 실리카, 콜로이달 알루미나, 비정질 알루미나, 티 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 타타늄 설파이드(TiS_2), 바나듐 옥사이드, 지르코늄 옥사이드(ZrO_2), 산화철(Iron Oxide), 황화철(Iron Sulfide, FeS), 티탄산 철(Iron titanate, $FeTiO_3$), 티탄산 바륨(Vanadium titanate, $BaTiO_3$) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 유기물은 도전성 카본인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 15】

황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 입도 $D(v, 50\%)$ 가 35000nm 이하인 Al_2O_3 첨가제를 포함하는 양극;

리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 균에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해액

을 포함하는 리튬-황 전지.

【청구항 16】

제 15 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 1 내지 35000nm인 리튬-황 전지.

【청구항 17】

제 16 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 3 내지 10000nm인 리튬-황 전지.

【청구항 18】

제 17 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 5 내지 5000nm인 리튬-황 전지.

【청구항 19】

제 15 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 $5\mu m$ 이하인 리튬-황 전지.

【청구항 20】

제 19 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 0.1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지.

【청구항 21】

제 20 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 0.2 내지 $4\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지.

【청구항 22】

제 15 항에 있어서, 상기 양극은 고분자 코팅층, 무기물 코팅층 및 유기물 코팅층으로 이루어진 군에서 선택되는 코팅층을 더욱 포함하는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 23】

제 22 항에 있어서, 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알콜-코-비닐 아세테이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트), 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 클로라이드 코-비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 셀룰로즈 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 설포네이티드 스티렌/에틸-부틸렌/스티렌 트리블록 폴리머, 폴리에틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 24】

제 22 항에 있어서, 상기 무기물은 콜로이달 실리카, 비정질 실리카, 표면 처리된 실리카, 콜로이달 알루미나, 비정질 알루미나, 틴 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 타타늄 설파이드(TiS_2), 바나듐 옥사이드, 지르코늄 옥사이드(ZrO_2), 산화철(Iron Oxide), 황화철(Iron Sulfide, FeS), 티탄산 철(Iron titanate, FeTiO_3), 티탄산 바륨(Vanadium titanate, BaTiO_3) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 유기물은 도전성 카본인 리튬-황 전지.